

THERMAL RECORDING MATERIAL

Patent Number: JP7266711
Publication date: 1995-10-17
Inventor(s): MORITA YASUYOSHI
Applicant(s): NEW OJI PAPER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7266711
Application Number: JP19940063947 19940331
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/30; B41M5/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a thermal recording material excellent in running properties at the time of recording and good in chemical resistance and water resistance.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a thermal recording layer containing a colorless or light-colored basic dye and a coupler is provided on a support, as the coupler, 4,4'-bis(p-toluenesulfonylamino) carbonylamino diphenylmethane is used and a composite particle emulsion of a self-crosslinkable acrylic emulsion and colloidal silica (A) and/or colloidal silica and an acrylic polymer or styrene/acrylic polymer (B) is added to the thermal recording layer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-266711

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30 5/26			B 4 1 M 5/ 18 1 0 8 1 0 1 C	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-63947

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 森田 康義

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【目的】 記録時の走行性に優れ、しかも耐薬品性および耐水性の良好な感熱記録体を提供することにある。

【構成】 支持体上に、無色ないし淡色の塩基性染料と呈色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として4, 4'-ビス(p-トルエンスルフォニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタンを用い、更に感熱記録層に(A)自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び/又は(B)コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョン、を含有する感熱記録体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として4, 4'-ビス(p-トルエンスルフォニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタンを用い、更に感熱記録層に(A)自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び/又は(B)コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョン、を含有せしめたことを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は記録時の走行性に優れ、しかも耐薬品性および耐水性の良好な感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤との呈色反応を利用して熱により両発色物質を接触せしめて発色画像を得るようにした感熱記録体は良く知られている。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。その結果、水性インキペン、蛍光ペン、ジアゾ現像液あるいは接着剤、糊、等に対する耐薬品性や耐水性を要求されてきた。更に耐水性については戸外で使用される場合も増え、従来必要とされなかったような記録層の耐水強度の改善についても要請されている。

【0003】そのため、従来は水溶性接着剤を各種架橋剤を併用するか、あるいは架橋性の高い水溶性接着剤との組み合わせが多く提案されている(特開昭49-32646号公報、特開昭49-36343号公報、特開昭50-30539号公報、特開昭52-145228号公報、特開昭55-159993号公報、特開昭57-189889号公報)。しかしながら、これらの方法では実用的に充分な耐水性を得ることはできなかった。又、一方酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって耐水性を向上させることも試みられているが、記録時にスティック現象が発生するため使用することが出来なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の上述のような問題点を解決し、スティックがなく、しかも耐薬品性および耐水性の優れた感熱記録体を提供することにある。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として4, 4'-ビス(p-トルエンスルフォニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン(以下、本呈色剤と称する)を用い、更に感熱記録層に接着剤成分として(A)自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び/又は(B)コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョン、を用いることにより、本発明の目的を達成できた。

【0006】

【作用】感熱記録層に本呈色剤を用いることによって、耐薬品性など保存性に優れた感熱記録体が得られることは分かっていたが、耐水性の改善のために、単に通常の疎水性樹脂エマルジョンからなる接着剤を用いた場合には、特に記録時にスティックが発生し易く実用上の新たな問題点が生じた。本発明において、種々の接着剤の使用について鋭意検討した結果、本呈色剤と(A)自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び/又は(B)コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョン、を併用することにより、耐水性に優れ、しかも記録時にスティックや記録ヘッドのカス付着の発生のない感熱記録体の得られることが判明した。

【0007】本発明における自己架橋性アクリルエマルジョンとはポリマー又はコポリマー自身に反応性の官能基をもちこの官能基が架橋反応することにより網目状高分子構造を生成するもので、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらのエステル類から得られるポリマー又はコポリマー類からなるエマルジョンである。架橋反応の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそれらの変性物中のカルボキシル基、水酸基、アミノ基、エポキシド基、アミド基、あるいはN-メチロールアミド基等同志間での反応、これらの基と架橋剤のカルボキシル基、水酸基、アミノ基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、イソシアネート基、エポキシ基、アルデヒド基との反応あるいはそれらの基と金属イオン又は金属化合物との反応が挙げられる。

【0008】自己架橋性アクリルエマルジョンの具体例としては、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸アルキル共重合体、酢酸ビニル-メタクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル-アクリルアミド共重合体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキル共重合体等の金属塩、アク

リル酸-アクリル酸アルキル-アクリルアミド共重合物、アクリル酸-メタクリルアミド-スチレン酸共重合物、メタクリル酸-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸金属塩-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル共重合物、メタクリル酸-アクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル-アクリルアミド共重合物、メタクリル酸-メタクリル酸アルキル共重合物、アクリル酸アルキル-アクリルアミド-スチレン共重合物、メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル-無水マレイン酸共重合物、メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル-無水マレイン酸金属塩共重合物、アクリル酸アルキル-スチレン-無水マレイン酸金属塩共重合物、メタクリル酸アルキル-フマル酸共重合物、アクリル酸アルキル-イタコン酸金属塩共重合物等およびこれらの変性物を必要に応じて乳化剤等を用いて水系エマルジョンとしたものである。

【0009】上記の自己架橋性アクリルエマルジョンにおけるアルキルとは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル等の炭素数10以下の飽和炭化水素を示し、また金属塩としてはアンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Al等の塩が挙げられる。

【0010】本発明で使用するコロイダルシリカは水を分散媒とし無水珪酸の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは10~100nm、比重1.1~1.3のものが好ましい。この場合のコロイド溶液のPHは約7~10のものが好ましく使用される。

【0011】自己架橋性アクリルエマルジョンの配合量としては感熱記録層100重量部に対して3~50重量部配合することが好ましく、より好ましくは5~30重量部である。これより少ないと耐水性が不足し、これより多い配合量では感度低下が著しい。コロイダルシリカの好ましい配合量は自己架橋型アクリルエマルジョン100重量部に対して1~100重量部が好ましく、より好ましくは30~60重量部である。これより配合量が少ないとスティックおよび耐水性が不十分となり、この範囲より多い場合は塗料の経時的安定性に問題が出る。

【0012】また、本発明においては感熱記録層の接着剤成分として、コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンが用いられ、その製造方法については特に限定されるものではないが、例えばアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーを重合形成する過程でシランカップリング剤等によってコロイダルシリカを樹脂成分中に導入する方法などで製造される。コロイダルシリカの導入割合については、特に限定するものではないが、一般にアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分100重量部に対して、1~200重量部、好ましくは20~150重量部のコロイダルシリカが導入される。コロイダルシリカの

導入割合が1重量部未満であると、耐水性向上効果が期待できず、逆に200重量部を越えると接着性樹脂としての役割りが損なわれ塗膜が脆くなる。

【0013】上記アクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーを形成するアクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-tert-ブチルなどが挙げられる。

コロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンの配合量としては、感熱記録層中の全固形分100重量部に対して1~70重量部が好ましく、より好ましくは5~30重量部である。

【0014】本発明の感熱記録層中に含有させる塩基性染料としては、各種公知の無色、淡色の塩基性染料が使用でき、具体例としては、例えば3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-7-アニリノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ベンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-(p-トリルイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-フルフリルアミノ)-6-メチル-7-ア

ニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-n-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2, 2-ビス〔4-(6'-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスピロ〔フタリド-3, 9'-キサンテン-2'-イルアミノ〕フェニル〕プロパン、3, 6, 11-トリ(ジメチルアミノ)フルオラン等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0015】特に本呈色剤とは3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランあるいは3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオランと組み合わせることが好ましい。

【0016】本呈色剤は、所望の効果を阻害しない範囲で従来公知の呈色剤を併用することができる。このような呈色剤は、常温以上、好ましくは70℃以上で液化または気化して前記塩基性染料と反応してこれを発色させるものである。かかる呈色剤としては、例えば活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス(α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン等のフェノール性化合物、4-(2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ)サリチル酸、4-(3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ)サリチル酸、5-(p-(2-p-メトキシフェノキシエトキ

シ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体等の有機酸性物質等が例示される。

【0017】なお、塩基性染料と呈色剤との使用比率は、用いる塩基性染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般に塩基性染料1重量部に対して呈色剤1~50重量部、好ましくは2~10重量部程度の呈色剤が使用される。

【0018】上記の如き物質を含有する感熱記録層用塗液は、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により染料および呈色剤を一緒に、又は別々に分散するなどして調製される。

【0019】本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤樹脂としては自己架橋性アクリルエマルジョン、及び/又はコロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンを主体として用いるものであるが、塗料流動性改善などの為に一般に感熱記録層用の接着剤樹脂として知られているものとの組み合わせることは可能である。その例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カチオン基変性ポリビニルアルコール、スルフォン基変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂が併用できるが、塗膜の耐水性を損なわない為に、反応性基、例えばアセトアセチル基、カルボキシル基、またはアミド基等を含有する水溶性樹脂接着剤を組み合わせ用いることが好ましい。架橋剤としては例えば、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ等の多価アルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、ならびに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、及び塩化マグネシウム、炭酸ジルコニアアンモン等のような無機化合物またはホウ酸、ホウ砂を用いることが出来る。

【0020】感熱記録層には、各種顔料を併用することが出来る例えば、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カ

ルシウムやシリカなどの無機系微粉末、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系樹脂微粉末をあげることができるが、本呈色剤には、水酸化アルミニウムとの組み合わせが好ましい。

【0021】感熱記録層には、必要に応じて各種の助剤を添加することが出来、例えばジオクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の分散物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類及び、感熱記録体に従来慣用されている補助添加成分、例えば、分散剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、着色染料、着色顔料及び、必要に応じて増感剤を併用することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ペヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、p-ベンジルピフェニル、トリルピフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(β-ピフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニロキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン等が挙げられる。これら増感剤の添加量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対し4重量部を超えない範囲で調節するのが望ましい。

【0022】また、必要に応じて、記録像の保存安定性を高めるために保存性改良剤を添加することもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6

-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール、1-(α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル)-4-[α', α'-ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸ナトリウム、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、4,4'-ビス(エチレンイミンカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等が挙げられる。

【0023】本発明において、感熱記録層の形成方法などについては特に限定されるものでなく、従来から周知慣用の技術にしたがって形成することが出来る。例えばエアナーナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング等により塗液を支持体上に塗布・乾燥する方法などによって形成できる。又塗液の塗布量についても特に限定されず、通常乾燥重量で2~12g/m²の範囲である。支持体としては紙、合成紙、プラスチックフィルム等が適宜選択して使用される。又、必要に応じて支持体に下塗り層を設けたり、各層塗工後にスーパーキャレンダー掛け等の平滑化処理を施す等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術を必要に応じて付加しうるものである。

【0024】更に、本発明の感熱記録体には感熱記録層と反対面に必要に応じ裏面層を設け、カールの矯正を図ることができる。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、もちろん本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0026】実施例1

A液(発色性染料分散液)調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン40部、分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩(商品名:ポリマロン1333、荒川化学社製)の20%水溶液20部、および水40部からなる組成物をウルトラビスコムル(アイメックス社製サンドグラインダー)で平均粒径が0.8 μm となるように粉碎し、A液を得た。

【0027】B液(呈色剤、熱可塑性分散液)調製

4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン20部、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル25部、分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩(商品名:ポリマロン1333、荒川化学社製)20%水溶液10部、および水45部からなる組成物をウルトラビスコムル(アイメックス社製サンドグラインダー)で平均粒径が0.8 μm となるように粉碎し、B液を得た。

【0028】C液(顔料分散液)調製

水酸化アルミニウム(商品名:ハイジライトH42、昭和電工社製)60部、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤(商品名:キャリボンL400、三洋化成社製)0.1部、および水40部からなる組成物を高速攪拌機にて、分散し、C液を得た。

【0029】記録層の形成

A液25部、B液90部、C液50部、ステアリン酸亜鉛30%分散液8部、パラフィンワックス30%分散液15部、接着剤として固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:FC60、日本純薬社製)50部、および20%コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスN、日産化学社製)25部からなる感熱記録層用塗液を、50 g/m^2 の上質紙の片面に、乾燥後の塗布量が6.0 g/m^2 となるように塗布し、感熱記録層を形成後、スーパーカレンダーで王研式平滑度(J. TAPPI No. 5)が2000秒となるように平滑化処理を行って感熱記録体とした。

【0030】実施例2

記録層の形成において、固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:FC60、日本純薬社製)50部の代わりに固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:コーガムRT-110、昭和高分社製)50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0031】実施例3

記録層の形成において、固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:FC60、日本純薬社製)50部の代わりに固形濃度60%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:プライマルNW1402、ローム&ハース社製)21部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0032】実施例4

記録層の形成において、A液25部、B液90部、C液40部、ステアリン酸亜鉛30%分散液7部、パラフィンワックス30%分散液20部、および接着剤としてコロイダルシリカとスチレン-アクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部からなる感熱記録層用塗液を、50 g/m^2 の上質紙の片面に、乾燥後の塗布量が6.0 g/m^2 となるように塗布・乾燥し、感熱記録層を形成後、スーパーカレンダーで王研式平滑度(J. TAPPI No. 5)が2000秒となるように平滑化処理を行って感熱記録体を得た。

【0033】実施例5

記録層の形成において、コロイダルシリカとスチレン-アクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部の代わりにコロイダルシリカとスチレン-(アクリル酸-2-エチルヘキシル)-メタクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部を用いた以外は、実施例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0034】実施例6

記録層の形成において、コロイダルシリカとスチレン-アクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部の代わりにコロイダルシリカとアクリル酸メチル-メタクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部を用いた以外は、実施例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0035】比較例1

記録層の形成において、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスN、日産化学社製)を除去した以外実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0036】比較例2

記録層の形成において、固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:FC60、日本純薬社製)50部の代わりに固形濃度44.5%の熱可塑性アクリル樹脂エマルジョン(商品名:プライマルAC22、ローム&ハース社製)28部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0037】比較例3

記録層の形成において、固形濃度25%の自己架橋型アクリル樹脂エマルジョン(商品名:FC60、日本純薬社製)50部の代わりに変性澱粉(商品名:ベトロコートC-8、日産化学社製)25%水溶液50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0038】比較例4

記録層の形成において、コロイダルシリカとスチレン-アクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40

部の代わりに固形濃度50%のステレン-ブタジエン共重合体エマルジョン(商品名:L1537、旭化成社製)36部を用いた以外は、実施例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0039】比較例5

記録層の形成において、コロイダルシリカとステレン-アクリル酸メチル共重合体の分子内固形重量含有率が1:2である複合粒子エマルジョン(45%濃度)40部の代わりにポリアクリル酸のアンモニウム塩(商品名:ポリマロン1316、荒川化学社製)の15%水溶液120部を用いた以外は、実施例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0040】各実施例及び比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行い、その結果を表1に示した。

【0041】(1)記録感度、およびスティック評価

日本電気社製の高速ファクシミリ:ネファックス23で画像電子学会の標準チャートNo.2を用いて印字し、記録の際のスティック発生状況を下記基準で評価すると共に、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計(RD-914型、マクベス社製)で測定し、感熱記録体の記録感度を代表する値とした。

＜スティック評価＞

○:スティック発生無し。

△:スティック音の発生が認められた。

×:大きなスティック音が発生し、画像にも行間隔の乱れが生じた。

*

	発色濃度	スティック	耐薬品性(地肌キリ)			耐可塑剤性 記録部	耐水性
			蛍光液	マジック液	ジアゾ現像液		
実施例1	1.30	○	○	○	○	○	○
実施例2	1.31	○	○	○	○	○	○
実施例3	1.33	○	○	○	○	○	○
実施例4	1.30	○	○	○	○	○	○
実施例5	1.31	○	○	○	○	○	○
実施例6	1.32	○	○	○	○	○	○
比較例1	1.29	△	△	△	△	△	△
比較例2	1.27	×	△	△	△	△	△
比較例3	1.30	△	×	×	×	×	×
比較例4	1.20	×	△	△	△	△	○
比較例5	1.24	△	△	△	△	○	△

【0046】

【発明の効果】表1の結果からも明らかなように、本発

*【0042】(2)各種事務用品、各種薬品耐性テスト
蛍光ペン、およびマジックペンの場合には、感熱記録体表面に通常に筆記し、またジアゾ現像液に対する耐性については、ジアゾ現像液で湿らせた上質紙を記録体表面に接触させた後、未発色部(地肌)のカブリについて目視判定し、下記の基準で評価した。

【0043】耐可塑剤性については、ポリプロピレンパイプ(40mmφ管)上に塩化ビニルラップフィルム(商品名:KMA-W、三井東圧化学社製)を3重に巻きつけ、その上に上記印字発色させた感熱記録体を置き、さらにその上に塩化ビニルラップフィルム3重に巻きつけ、40℃で24時間放置した後、感熱記録体の発色部分の退色について目視判定し、下記の基準で評価した。

○:実用上問題無し。

△:実用上やや問題。

×:実用不可。

【0044】(3)耐水性

感熱記録体の表面に水滴を1滴垂らした後、指で50回擦って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、下記基準で評価した。

＜耐水性評価＞

○:記録面の剥がれがほとんどない。

△:記録面の剥がれが少しある。

×:記録面の剥がれが多い。

【0045】

【表1】

明の感熱記録体はスティックが無く、しかも耐薬品性および耐水性に優れたものであった。